



⑬ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 14 937 A 1**

⑤ Int. Cl.⁷:
C 07 D 263/62
C 07 D 263/58

⑳ Aktenzeichen: 102 14 937.2
㉔ Anmeldetag: 4. 4. 2002
㉕ Offenlegungstag: 16. 10. 2003

DE 102 14 937 A 1

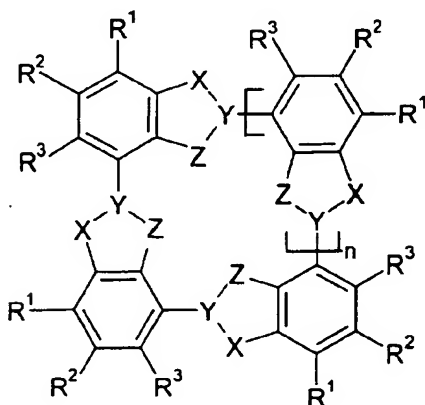
㉗ Anmelder:
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

㉘ Vertreter:
Patentanwälte Bardehle, Pagenberg, Dost,
Altenburg, Geissler, Isenbruck, 68165 Mannheim

㉙ Erfinder:
Könemann, Martin, Dr., 68163 Mannheim, DE;
Geßner, Thomas, Dr., 69120 Heidelberg, DE; Sens,
Rüdiger, Dr., 67069 Ludwigshafen, DE; Lennartz,
Christian, Dr., 53757 Sankt Augustin, DE; Seybold,
Günther, Dr., 67141 Neuhofen, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Cyclische Verbindungen und ihre Verwendung als Lichtabsorber, Lichtemitter oder Komplexligenanden
⑤⑦ Cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

mit der Bedeutung
n ganze Zahl im Bereich von 1 bis 7,
X-Y-Z jeweils unabhängig O-C=N, N=C-O, NH-C=N, N=C-NH, S-C=N, N=C-S,
R¹, R², R³ jeweils unabhängig H oder Substituent der Gruppe C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₁₂-Alkanoyl, C₃₋₇-Cycloalkyl, C₆₋₁₂-Aryl, C₇₋₁₃-Aralkyl, C₇₋₁₃-Alkaryl, C₁₋₁₂-Alkoxy, C₆₋₁₂-Aryloxy, C₁₋₁₂-Hydroxyalkyl, Heterocyclus, C₆₋₁₂-Aroyl, die jeweils substituiert Halogen, Cyan, Isocyan, Nitro, Ammonium, Amino, Phosphin sein können Hy

droxy, Thiol, Phosphinoxid, Sulfonsäure oder Derivat davon, Carbonsäure oder Derivat davon, Derivate des Siliziums, wobei auch R¹ und R² und/oder R² und R³ jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte anellierte Ringsysteme aus 1 bis 3 Ringen bilden können, die Heteroatomgruppen enthalten können, oder gegebenenfalls substituierte Alkylengruppen bilden können, die durch Heteroatomgruppen unterbrochen sein können, wobei im Mittel 0,01 bis 12 der im Molekül vorliegenden Reste R¹, R², R³ von Wasserstoff verschieden sein können, oder entsprechenden heterocyclischen Verbindungen, in denen mindestens eine Gruppe -CR¹=, -CR²=, -CR³ durch -N= ersetzt ist, oder Metallkomplexe der cyclischen Verbindungen werden als Lichtabsorber, Materialien für Löcherinjektionsschichten in organischen licht-emittierenden Dioden (OLED), Phasentransferkatalysatoren oder als Synergisten zur Dispergierung von Pigmenten verwendet.

DE 102 14 937 A 1

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft cyclische Verbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Lichtabsorber, lichtemittierende Verbindungen oder Komplexliganden und diese enthaltende Komplexe.

5 [0002] Lichtabsorbierende Verbindungen (Lichtabsorber) werden üblicherweise nach dem Frequenzbereich eingeteilt, in dem sie Licht absorbieren. Man unterscheidet so UV-Absorber, die UV-Licht absorbieren, Vis-Absorber (Farbmittel), die sichtbares Licht absorbieren, und IR-Absorber, die Infrarotstrahlung absorbieren. Ferner werden Lichtabsorber aufgrund ihrer Löslichkeit oder Unlöslichkeit im Anwendungsmedium und nach der Art der Abgabe der absorbierten Energie, beispielsweise als Wärme oder als Strahlung, eingeteilt und unterschieden.

10 [0003] Im UV-Bereich absorbierende lösliche und unlösliche Verbindungen, die die aufgenommene Energie in Form von Wärme abgeben, werden häufig als UV-Absorber zum Zweck des UV-Schutzes eingesetzt. Als Chromophore werden üblicherweise für diese Anwendungen Derivate von Triazin, Benzophenonen, Benzotriazolen, Cyanacrylaten, wie auch ZnO und TiO₂ eingesetzt. Wird die UV-Strahlung in Form von Fluoreszenzstrahlung abgegeben, was in der Regel nur bei im Anwendungsmedium löslichen Verbindungen der Fall ist, so erhält man optische Aufheller, die weiße Materialien weniger gelb erscheinen lassen. Als Chromophore für diese Anwendungen werden insbesondere Benzoxazole, Coumarine und Naphthylimide eingesetzt, vergleiche G. Pritchard, Plastic Additives, Chapman & Hall, Weinheim 1998.

[0004] Im sichtbaren Bereich des Lichts absorbierende, im Anwendungsmedium lösliche Verbindungen, die ihre absorbierte Energie in Form von Wärme abgeben, werden als Farbstoffe bezeichnet. Geben diese im Anwendungsmedium 20 löslichen Verbindungen Energie in Form von Strahlung ab, so spricht man von Fluoreszenzfarbstoffen. Im sichtbaren Bereich absorbierende Verbindungen, die im Anwendungsmedium unlöslich sind, werden als Pigmente bezeichnet und geben ihre Energie in Form von Wärme ab. Pigmente und Fluoreszenzfarbstoffe werden zum Einfärben von Kunststoffen, Papierfasern, Fasern usw. eingesetzt. Zu diesem Zweck werden üblicherweise Perylenverbindungen, Phthalocyaninverbindungen, Indanthronverbindungen, Azoverbindungen, Chinophthalonverbindungen, Chinacridonverbindungen, Isoindolinverbindungen, Diketopyrrolopyrrolverbindungen eingesetzt, vergleiche W. Herbst, K. Hunger, Industrial Organic 25 Pigments, VCH Weinheim, 1993.

[0005] Bei allen photoaktiven Verbindungen sind die Anwendungsmöglichkeiten durch ihre Langzeitstabilität beschränkt. Die Langzeitstabilität drückt sich in der Beständigkeit gegenüber Licht oder UV-Strahlung, Feuchtigkeit und Wärme aus. Diese Langzeitstabilität geht meistens mit einer chemischen Stabilität einher.

30 [0006] Auf dem Gebiet der Komplexliganden werden als multidentale Komplexbildner häufig sogenannte Kronenether eingesetzt. Es handelt sich dabei um eine Klasse von planar gebauten makrocyclischen Polyethern. Dabei sind häufig die Sauerstoffatome durch Ethylenbrücken verbunden, wobei vielfach ein oder mehrere Benzol- oder Cyclohexanringe ankondensiert sind. Die Sauerstoffatome der Kronenether können dabei auch teilweise oder ganz durch andere Heteroatome wie Stickstoff, Phosphor oder Schwefel ersetzt sein. Hierdurch erhält man beispielsweise Aza-, Phospha- oder 35 Thia-Kronenether. Ferner können polare Gruppen vorliegen, die die Donor-Position übernehmen können.

[0007] Die bislang bekannten Kronenether weisen nicht für alle Komplexierungsaufgaben ein durchweg geeignetes Eigenschaftsprofil auf. Es besteht daher weiterhin Nachfrage nach cyclischen Komplexliganden, die neue Eigenschaftsprofile zeigen.

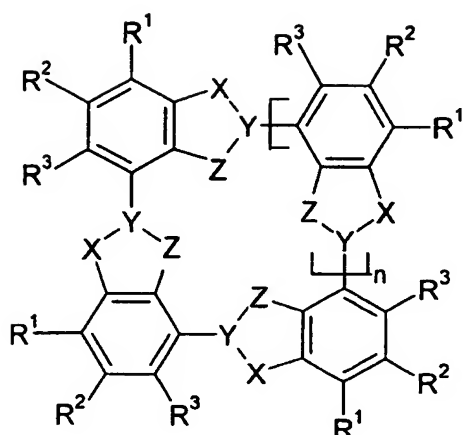
40 [0008] In der prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE-A-102 06 366 mit dem Titel "Cyclische Verbindungen und ihre Verwendung als Komplexliganden", angemeldet am 15.02.2002 sind insbesondere Quaterbenzoxazol-Verbindungen und Quaterbenzimidazolverbindungen beschrieben, die als Komplexliganden eingesetzt werden können.

[0009] Organische lichtemittierende Verbindungen werden vielfach in organischen lichtemittierenden Dioden (OLED) eingesetzt. Organische Leuchtdioden (OLED) sind allgemein bekannt und beispielsweise in Angew. Chem. 1998, 110, 45 Seiten 416 bis 443 beschrieben. Sie sind in vielen Gebieten anwendbar, beispielsweise in monochromen, mehr- und vollfarbigen Bildschirmen, die wiederum beispielsweise in Automobilen, Mobiltelefonen oder Notebooks Anwendung finden.

[0010] Die bekannten lichtemittierenden Materialien für OLEDs, insbesondere blaue und rote Emittoren, weisen noch eine unzureichende Langzeitstabilität auf. Die Lichtemission der Emittormaterialien kann auf Fluoreszenz oder Phosphoreszenz beruhen. Phosphoreszierende Emittoren sind beispielsweise in WO 01/08230 beschrieben. Sie beruhen auf 50 Schwermetallkomplexen, die eine kurzlebige Phosphoreszenz aufweisen.

[0011] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von cyclischen Verbindungen, die insbesondere als Lichtabsorber, Lichtemitter oder Komplexliganden eingesetzt werden können.

55 [0012] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

mit der Bedeutung

n ganze Zahl im Bereich von 1 bis 7, vorzugsweise 1 bis 3, insbesondere 1,

X-Y-Z jeweils unabhängig O-C=N, N=C-O, NH-C=N, N=C-NH, S-C=N, N=C-S,

R¹, R², R³ jeweils unabhängig H oder Substituent der Gruppe C₁₋₁₂-Alkyl, C₁₋₁₂-Alkanoyl, C₃₋₇-Cycloalkyl, C₆₋₁₂-Aryl, C₇₋₁₃-Aralkyl, C₇₋₁₃-Alkaryl, C₁₋₁₂-Alkoxy, C₆₋₁₂-Aryloxy, C₁₋₁₂-Hydroxyalkyl, Heterocyclus, C₆₋₁₂-Aroyl, die jeweils substituiert sein können, Hydroxy, Thiol, Halogen, Cyan, Isocyan, Nitro, Ammonium, Amino, Phosphin, Phosphinoxid, Sulfonsäure oder Derivat davon, Carbonsäure oder Derivat davon, Derivate des Siliziums, wobei auch R¹ und R² und/oder R² und R³ jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte anellierte Ring-systeme aus 1 bis 3 Ringen bilden können, die Heteroatomgruppen enthalten können, oder gegebenenfalls substituierte Alkylengruppen bilden können, die durch Heteroatomgruppen unterbrochen sein können,

wobei im Mittel 0,01 bis 12 der im Molekül vorliegenden Reste R¹, R², R³ von Wasserstoff verschieden sein können, oder entsprechenden heterocyclischen Verbindungen, in denen mindestens eine Gruppe -CR¹=, -CR²=, -CR³= durch -N= ersetzt ist,

oder Metallsalzen der cyclischen Verbindungen,

als Lichtabsorber, Materialien für Löcherinjektionsschichten in organischen lichtemittierenden Dioden (OLED), Phasentransferkatalysatoren, oder als Synergisten zur Dispergierung von Pigmenten.

[0013] Die Aufgabe wird ferner erfindungsgemäß gelöst durch Verwendung von Metallkomplexen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I), wie sie vorstehend definiert sind, als lichtemittierende Verbindungen in OLED oder als Oxidationskatalysatoren.

[0014] Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) zeichnen sich dabei durch eine hohe Stabilität und Langzeitstabilität bei den genannten Anwendungen aus. Durch Wahl eines geeigneten Substitutionsmusters können die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) an die unterschiedlichen genannten Anwendungen angepasst werden.

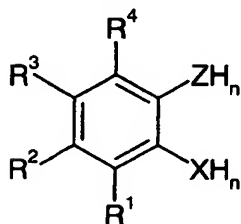
[0015] Ein Teil der eingesetzten Verbindungen und Komplexe ist neu. Die Erfindung betrifft deshalb auch cyclische Verbindungen, wie sie vorstehend definiert sind, ausgenommen Verbindungen mit der Bedeutung

X-Y-Z jeweils N=C-O, NH-C=N, N=C-NH,

R¹, R², R³ jeweils H, C₁₋₆-Alkyl.

[0016] Die ausgenommenen Verbindungen sind in der eingangs erwähnten prioritätsälteren, nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung beschrieben.

[0017] Die Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung dieser cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) durch Cyclisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

mit der Bedeutung

R¹, R², R³, X, Z, wie vorstehend für Formel (I) definiert,R⁴-COOH oder Derivat davon,

n jeweils 1 oder 2, zum Erhalt der Stöchiometrie,

wobei OH-Gruppen auch als Alkalimetallsalz- oder Ammoniumsalz-Gruppen vorliegen können und NH₂-Gruppen in

protonierter Form vorliegen können, wobei die Cyclisierung in Gegenwart von Metallsalzen als Templaten durchgeführt werden kann.

[0018] Das Verfahren kann einstufig oder auch zweistufig durchgeführt werden, wobei zunächst cyclische Amide/Ester hergestellt und sodann zu cyclischen Heteroaromaten wie Oxazolen weiter umgesetzt werden.

5 [0019] Dabei wird die Cyclisierung vorzugsweise in Gegenwart von Kondensationsmitteln, ausgewählt aus Polyphosphorsäure, (Poly)phosphatestern, Thionylchlorid, Triphenylphosphoniumhydrid-bis(trifluormethansulfonat) oder unter wasserentziehenden Bedingungen, durchgeführt.

[0020] Die vorstehend beschriebenen cyclischen Verbindungen können erfindungsgemäß als Komplexliganden eingesetzt werden. Die Erfindung betrifft auch entsprechende Komplexe, die ein komplexiertes Metallion und mindestens eine
10 cyclische Verbindung, wie sie vorstehend definiert ist, als Komplexliganden enthalten.

[0021] Die Erfindung betrifft auch Verfahren zur Herstellung von diesen Komplexen durch Herstellung der cyclischen Verbindungen wie beschrieben in Gegenwart von Metallsalzen als Templaten oder durch Umsetzung der cyclischen Verbindungen mit Metallsalzen.

[0022] In der vorstehenden Verbindung der allgemeinen Formel (I) bezieht sich der Ausdruck "jeweils unabhängig" auf die einzelnen Positionen im Molekül, in denen die genannten Gruppen auftreten. In jeder der Positionen im Molekül können die Gruppen unabhängig voneinander gleiche oder unterschiedliche Bedeutungen haben. Vorzugsweise zeigt jeder aromatische Kern in den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) ein identisches Substitutionsmuster. Sofern X-Y-Z die Bedeutung NH-C=N oder N=C-H hat, ist zu beachten, dass es sich um tautomere Strukturen handelt.

[0023] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung sind mindestens zwei der aromatischen Kerne unterschiedlich substituiert.

20 [0024] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung haben X-Y-Z und R¹, R², R³ für alle Positionen dieselben Bedeutungen.

[0025] In heterocyclischen Systemen sind eine oder mehrere Gruppen -CR¹=, -CR²=, -CR³= durch -N= ersetzt. Vorzugsweise sind in jedem der ringbildenden aromatischen Kerne unabhängig voneinander maximal zwei nicht benachbarte Gruppen durch -N= ersetzt. Jeder der ringbildenden aromatischen Kerne kann auch in identischer Weise -N= im Ring tragen. Es können so Pyridin-, Pyrimidin- oder Pyridazinstrukturen ausgebildet werden. Der Ausdruck -CR¹= beinhaltet beispielsweise ein Kohlenstoffatom des aromatischen Ringes, das zusammen mit dem Substituenten durch -N= ersetzt wird.

[0026] Die Reste R¹, R² und R³ können so gewählt werden, dass sie die Cyclisierungsreaktion zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nicht behindern. Bevorzugte Bedeutungen für die Reste R, R² und R³ werden nachstehend detaillierter beschrieben.

[0027] X-Y-Z sind jeweils unabhängig ausgewählt aus O-C=N, N=C-O, NII-C=N, N=C-NII, S-C=N, N=C-S. Vorzugsweise sind die Reste X-Y-Z jeweils unabhängig ausgewählt innerhalb der drei Gruppen O-C=N, N=C-O oder NH-C=N, N=C-NH oder S-C=N, N=C-S. Bei der mittleren Gruppe handelt es sich dabei um tautomere Strukturen. Für die anderen Fälle können insgesamt sechs unterschiedliche Varianten unterschieden werden. Dies soll am Beispiel O-C=N und N=C-O erläutert werden, wobei die Lage des Stickstoffatoms an der Innenseite der cyclischen Struktur oder an der Außenseite der cyclischen Struktur angegeben ist. Es können keine, 1, 2, 3 oder 4 Stickstoffatome innen vorliegen. Im Fall von zwei innen vorliegenden Stickstoffatomen können diese benachbart oder gegenüberliegend sein, so dass sich insgesamt sechs Strukturen ergeben. Gleiches gilt für die Systeme S-C=N, N=C-S.

40 [0028] Die Reste R¹, R², R³ haben jeweils unabhängig die Bedeutung Wasserstoff oder Substituent der Gruppe C₁₋₁₂-Alkyl, vorzugsweise C₁₋₆-Alkyl, insbesondere C₁₋₃-Alkyl, die geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein können,

C₆₋₁₂-Aryl, vorzugsweise Phenyl oder Naphthyl,

C₇₋₁₃-Aralkyl, vorzugsweise C₇₋₁₁-Aralkyl, wobei Phenylalkylreste bevorzugt sind, in denen der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann,

45 C₇₋₁₃-Alkaryl, vorzugsweise C₇₋₁₁-Alkaryl, wobei Alkylphenylreste bevorzugt sind, in denen die Alkylgruppe geradkettig oder verzweigt sein kann,

C₁₋₁₂-Alkoxy, vorzugsweise C₁₋₆-Alkoxy, insbesondere C₁₋₃-Alkoxy, wobei der Alkylrest geradkettig oder verzweigt oder cyclisch sein kann,

50 C₆₋₁₂-Aryloxy, vorzugsweise Phenyloxy oder Naphthyloxy,

C₁₋₁₂-Hydroxyalkyl, vorzugsweise C₁₋₆-Hydroxyalkyl, insbesondere C₁₋₃-Hydroxyalkyl,

wobei die vorstehenden Reste jeweils noch weiter substituiert sein können, beispielsweise durch die nachstehenden Reste,

Hydroxy,

55 Thiol,

Halogen, vorzugsweise Fluor, Chlor, Brom, besonders bevorzugt Fluor oder Chlor,

Cyan,

Isocyan,

Nitro,

60 Ammonium,

Amino, das sich von primären, sekundären oder tertiären Aminogruppen ableiten kann, die Alkyl- oder Arylreste aufweisen, die der vorstehenden Definition der Alkylreste und Arylreste entsprechen.

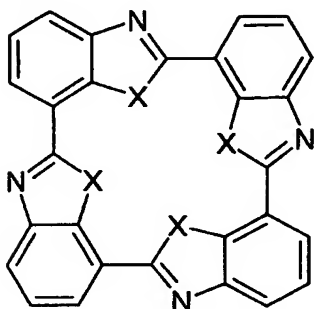
Phosphin oder Phosphinoxid, wobei diese Reste Alkylsubstituenten oder Arylsubstituenten enthalten können, wie sie vorstehend beschrieben sind,

65 Sulfonsäure oder Derivat davon, wobei die Derivate Säurehalogenide, Säureamide, Säureester sein können,

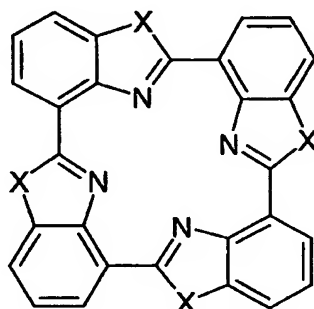
Carbonsäure oder Derivat davon, wobei die Derivate Säurehalogenide, Säureamide oder Säureester sein können,

Derivate des Siliziums, z. B. Silyl, wobei unterschiedliche Silylgruppen vorliegen können, die Wasserstoffatome, Alkylreste und/oder Alkoxyreste aufweisen können.

[0029] Die genannten Alkylreste können durch 1 bis 10 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein, so dass sich Etherstrukturen ergeben. R^1 und R^2 und/oder R^2 und R^3 können auch jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte anellierte Ringsysteme aus 1 bis 3 Ringen bilden, die Heteroatomgruppen enthalten können. Vorzugsweise enthält jedes derartige anellierte Ringsystem zusätzlich zum in der allgemeinen Formel (I) gezeigten aromatischen Kern 1 bis 2 weitere Ringsysteme. Dabei können an den vier aromatischen Kernen der allgemeinen Formel (I) unterschiedliche anellierte Systeme vorliegen. Die anellierten Ringsysteme können dabei wie vorstehend beschrieben substituiert sein, wobei von Alkylsubstituenten bis zu Silylgruppen alle geeigneten Substituenten vorliegen können. Die anellierten Ringsysteme können zudem Heteroatomgruppen enthalten, so dass Hetarylgruppen gebildet werden. Beispiele geeigneter Grundkörper und anellierter Ringsysteme sind nachfolgend dargestellt.



X = O
X = S



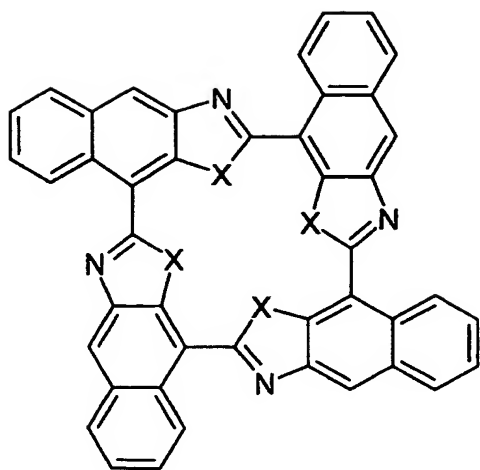
X = O
X = S

5

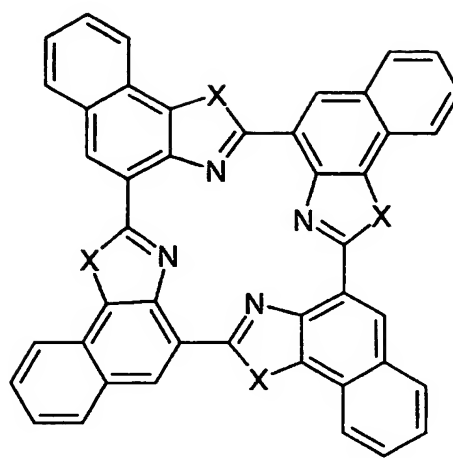
10

15

20



X = O
X = S



X = O
X = S

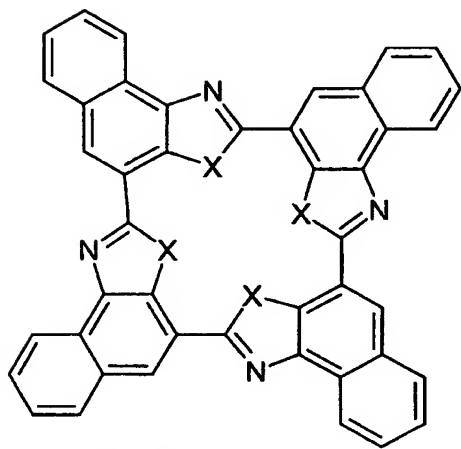
25

30

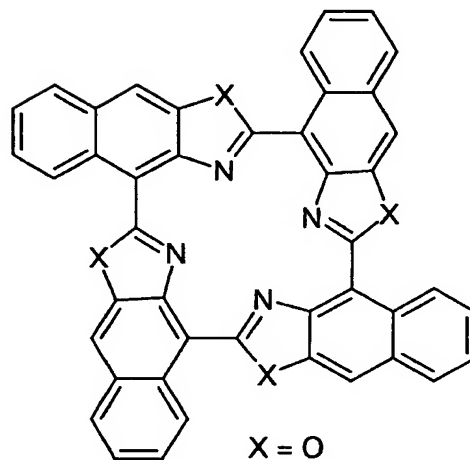
35

40

45



X = O
X = S



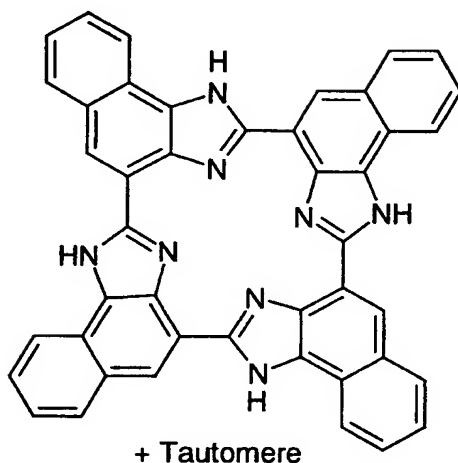
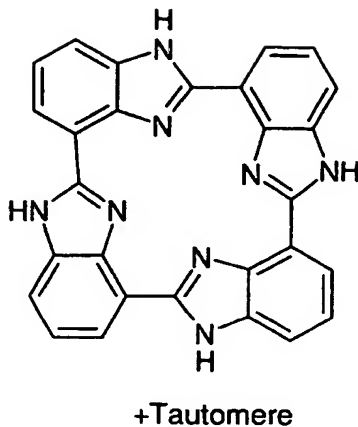
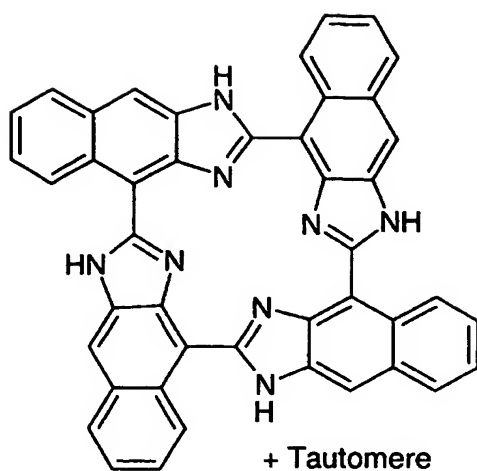
X = O
X = S

50

55

60

65



[0030] Die anellierte Ringsysteme können dabei für jeden der vier aromatischen Kerne der allgemeinen Formel (I) in geeigneter Weise miteinander verknüpft sein. So können beispielsweise linear oder nicht-linear anellierte Strukturen ausgebildet werden.

[0031] R^1 und R^2 und/oder R^2 und R^3 können auch jeweils unabhängig voneinander, gegebenenfalls substituierte, Alkylengruppen bilden, die durch Heteroatomgruppen unterbrochen sein können. Hierdurch entstehen aliphatische oder heteroaliphatische Ringe oder Ringsysteme. Der Abstand zwischen den Anbindungsstellen der Alkylengruppen ist daher vorzugsweise so gewählt, dass sich eine 5-, 6- oder 7-Ringstruktur ergibt. Die Alkylengruppen weisen vorzugsweise 2 bis 10 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 3 bis 10 Kohlenstoffatome auf, wobei vorzugsweise ein 5-, 6- oder 7-Ring ausgebildet wird. Die Alkylengruppen können geradkettig oder verzweigt sein. Als Heteroatome kommen Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffatome (NII) in Betracht.

[0032] In einem Molekül der allgemeinen Formel (I) können die Reste R^1 , R^2 und R^3 für unterschiedliche Molekülgruppen auch unterschiedliche cyclische Strukturen ausbilden. Beispielsweise können anellierte Strukturen neben aliphatischen Ringstrukturen vorliegen.

[0033] Erfindungsgemäß können sämtliche der Reste R^1 , R^2 und R^3 Wasserstoffatome sein. In diesem Fall handelt es sich um unsubstituierte Ringsysteme. Sofern Substituenten vorliegen, können im Mittel 0,01 bis 12 der im Molekül vorliegenden Reste R^1 , R^2 , R^3 von Wasserstoff verschieden sein. Vorzugsweise liegen 1 bis 8 Substituenten im Mittel vor. Bei den niedrigen Substitutionsgraden sind die Verbindungen "ansubstituiert". Dies bedeutet, dass unterstöchiometrische Mengen an Substituenten vorliegen, so dass nur ein Teil der Moleküle substituiert ist. In diesem Fall liegen Gemische aus nicht substituierten und substituierten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vor.

[0034] Gemäß einer Ausführungsform der Erfindung kann jeder der vorstehend angegebenen Reste durch die anderen der vorstehend angegebenen Reste substituiert sein. Auch anellierte Ringsysteme können nochmals substituiert sein. Ein anelliertes Ringsystem kann beispielsweise durch Alkylreste, Arylreste, Halogenatome, Aminogruppen usw. substituiert sein.

[0035] In den Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können damit carbocyclische aromatische, carbocyclische nicht aromatische Gruppen, aromatische Heterocyclen oder nicht aromatische Heterocyclen oder Mischungen davon

vorliegen. Anellierte Ringe können linear oder verzweigt sein.

[0036] In den erfindungsgemäßen Komplexen liegt ein komplexiertes Metallion und mindestens eine cyclische Verbindung der allgemeinen Formel (I) als Komplexligand vor. Die komplexierten Metallionen können sich dabei ableiten von Metallen der Hauptgruppen, der Übergangsmetalle und der Seltenen Erden des Periodensystems der Elemente. Folgende

5 Elemente können dabei insbesondere genannt werden:

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, La, Ac, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, Pa, U, Np, Pu, Am, Cm, Bk, Cf, Es, Fm, Md, No, Lr, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Po.

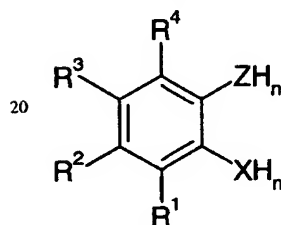
[0037] Bevorzugte Metalle für OLED-Anwendungen sind Eu, Tb, Re, Ru, Os, Ir, Pt, Cu, Au, Tl, Pb, Bi.

10 [0038] Bevorzugte Metalle für Oxidationskatalysatoren sind Co, Fe, Mn, Cr, Ru.

[0039] Besonders bevorzugt enthalten die erfindungsgemäßen Komplexe eine der cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I).

[0040] Die Herstellung der erfindungsgemäßen cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) oder der erfindungsgemäß eingesetzten entsprechenden cyclischen Verbindungen erfolgt durch Cyclisierung von Verbindungen der

15 allgemeinen Formel (II)



(II)

mit der Bedeutung

R¹, R², R³, X, Z wie vorstehend angegeben,

30 R⁴ -COOH oder Derivat davon,

n jeweils 1 oder 2, zum Erhalt der Stöchiometrie,

wobei anstelle von OAlkalimetall-Gruppen vorliegen können. Die Cyclisierung kann dabei vorzugsweise in Gegenwart von Kondensationsmitteln, ausgewählt aus Polyphosphorsäure, (Poly)phosphateestern, Thionylchlorid, Triphenylphosphoniumanhydrid-bis(trifluormethansulfonat), oder unter wasserentziehenden Bedingungen durchgeführt werden.

35 [0041] Grundsätzlich erfolgt die Herstellung der genannten tetracyclischen Grundkörper aus vier identischen oder unterschiedlichen aromatischen Vorstufen, die die Substituenten R¹, R² und R³ tragen können.

[0042] Vorzugsweise stehen in ortho- und meta-Stellung einer Carbonsäure, eines Carbonsäureesters oder eines Carbonsäureamids vorzugsweise Derivate von phenolischen Alkoholen (z. B. O-Silyl) und aromatischen Aminen (z. B. N-carbamat), wobei sowohl das Derivat des phenolischen Alkohols, der unter sauren Bedingungen spaltbar ist, als auch das Derivat des aromatischen Amins orthoständig zum Carbonsäurederivat stehen können.

[0043] Die Synthese wird allgemein unter wasserentziehenden Bedingungen, beispielsweise in Gegenwart von Polyphosphorsäure, konzentrierter Schwefelsäure, unter Abdestillierung von Wasser oder Alkohol oder unter Verwendung von Thionylchlorid durchgeführt.

45 [0044] In der vorstehenden Verbindung der allgemeinen Formel (II) ist der Rest R⁴ ein Carbonsäurerest oder ein Derivat davon. Bei dem Derivat handelt es sich vorzugsweise um ein Säurechlorid, einen Ester, ein Amid, ein Salz oder ein anderes entsprechendes Carbonsäurederivat. Ester sind dabei vorzugsweise Ester von niedrigen Alkanolen wie C₁₋₄-Alkanolen. Amide leiten sich dabei vorzugsweise von Ammoniak oder primären Alkylaminen ab.

50 [0045] Wird die Cyclisierung unter Erhitzen in Polyphosphorsäure durchgeführt, wird in der Regel unter Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) gearbeitet.

[0046] Die Cyclisierung kann lösungsmittelfrei oder in einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Sulfolan, Methylchlorid und Ethylchlorid. Die Umsetzung kann bei Raumtemperatur oder erhöhten oder erniedrigten Temperaturen durchgeführt werden. Die Reaktionstemperatur wird in Abhängigkeit von der Reaktivität der jeweils eingesetzten Komponenten gewählt.

55 [0047] Die Umsetzung kann zudem in Gegenwart von Metallsalzen durchgeführt werden, die als Templat bzw. Katalysator wirken können. Beispielsweise kann die Cyclisierung in Gegenwart von Zinkchlorid oder Kupfersulfat durchgeführt werden. Dabei können auch metallhaltige Cyclen gebildet werden.

[0048] Die cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) werden erfindungsgemäß als Lichtabsorber oder in Form von Metallkomplexen als lichtemittierende Verbindungen in organischen licht-emittierenden Dioden (OLED) (Leuchtdioden) oder als Oxidationskatalysatoren eingesetzt. Als Lichtabsorber sind sie vorzugsweise UV-Absorber, Vis-Absorber und/oder IR-Absorber. Sie können dabei in einem Anwendungsmedium in löslicher, teillöslicher oder nicht-löslicher Form eingesetzt werden. Der Einsatz als Absorber richtet sich dabei nach der Lage der Absorptionsbande der jeweiligen Verbindung. Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) bilden ein photoaktives System, das Licht der entsprechenden Wellenlänge absorbiert und in Form von Wärme oder Fluoreszenzstrahlung wieder abgibt. Werden die Verbindungen pigmentär eingesetzt, so haben sie vorzugsweise eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 5 bis 1.000 nm.

65 [0049] Als UV-Absorber werden sie vorzugsweise als UV-Schutzmittel, die das UV-Licht in Wärme umwandeln, oder als optischer Aufheller, die das UV-Licht in sichtbares Licht umwandeln, eingesetzt. Der Einsatz als UV-Absorber erfolgt beispielsweise in Kosmetika (Sonnenschutz, beispielsweise auch in Kleidung), in Automobildecklacken, in Holz-

schutzlacken, in Folien, in Kunststoffen (beispielsweise Polystyrol, Polycarbonat, Polyolefine wie auch in ABS- und ASA-Kunststoffen oder PET). Bei den Kunststoffanwendungen können entweder Kunststoff oder auch die Inhalte von Kunststoffbehältnissen geschützt werden. Dies trifft insbesondere für durchsichtige oder durchscheinende Kunststoffflaschen zu. Gleiches gilt auch für aus den Kunststoffen hergestellte Fasern, die beispielsweise zur Herstellung von Kleidung oder Papierfasern eingesetzt werden (beispielsweise Polyamide). Optische Aufheller werden beispielsweise in Waschmitteln, Textilien oder Kunststoffen eingesetzt. Die Kunststoffe können beispielsweise auch zu Folien weiterverarbeitet werden. 5

[0050] Handelt es sich bei den cyclischen Verbindungen um Vis-Absorber, so können sie als lösliche Farbstoffe oder als unlösliche Pigmente vorliegen. Die löslichen Farbstoffe können die sichtbare Strahlung entweder in Wärme umwandeln oder, als Fluoreszenzfarbstoffe, in Licht. Als Pigmente wandeln sie das Licht insbesondere in Wärme um. Als Buntpigmente finden sie Verwendung zur Färbung von polymeren Materialien wie Farben und Lacken, Kunststoffen, Druckfarben in einer Vielzahl von Anwendungsgebieten, beispielsweise im Automobilbereich. 10

[0051] Sind die Verbindungen in organischen Lösungsmitteln, Polymeren oder Wasser löslich, so können sie als lösliche UV-Absorber, Vis-Absorber (Farbstoffe) in den vorstehenden Anwendungen eingesetzt werden.

[0052] Die in Wasser, organischen Lösungsmitteln oder in polymeren Materialien löslichen Verbindungen, insbesondere Sulfonsäuren, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamide, die Alkyl- und Arylsubstituierten Vertreter sowie die Metallkomplexe der genannten Verbindungen können je nach Lage des Absorptionsmaximums entweder als UV-absorbierende Substanzen eingesetzt werden, die entweder die absorbierte Energie in Form von Wärme (lösliche UV-Absorber) oder in Form von Licht (optische Aufheller) abgeben. Sie können als Farbstoffe zum Färben von Textilien, Kunststoffen, Papierfasern und als Pigmentdispersionen eingesetzt werden. 15 20

[0053] Lösliche UV-Absorber können beispielsweise in kosmetischen Formulierungen, in Automobildecklacken, in Holzschutzlacken oder in Folien verwendet werden.

[0054] Optische Aufheller können zur Aufhellung von Papier, natürlichen Textilfasern, Kunststofffasern in Waschmitteln, zur optischen Aufhellung von Kunststoffen usw. eingesetzt werden.

[0055] Die erfindungsgemäßen cyclischen Verbindungen bzw. deren Metallkomplexe, insbesondere Sulfonsäuren, Sulfonsäureester, Sulfonsäureamide usw. können als Dispergieradditive (Synergisten) von allen bekannten (organischen) Pigmenten eingesetzt werden. Als farblose Synergisten können sie mit einer Vielzahl unterschiedlicher Pigmente kombiniert werden, ohne durch eine Eigenfärbigkeit die Farbe zu beeinflussen. Sie können beispielsweise in lösungsmittelhaltigen High Solid-Lacken verwendet werden. 25

[0056] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der Erfindung können die erfindungsgemäßen Verbindungen in OLEDs eingesetzt werden. Sie können dabei insbesondere für die Löcherinjektionsschicht zwischen Anode und Löcherleiterschicht in Frage kommen und in dieser Anwendung beispielsweise Kupferphthalocyanin ersetzen. Ein Vorteil gegenüber Kupferphthalocyanin ist eine geringere Absorption im sichtbaren Spektralbereich. Weiterhin können schwermetallhaltige Komplexe als Triplett-Emitter in OLEDs verwendet werden. Für OLED-Anwendungen werden metallfreie und Metallkomplexe der erfindungsgemäßen Verbindungen eingesetzt, wobei vorzugsweise als Metall Cu, Zn und/oder Pt eingesetzt werden. 30 35

[0057] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zudem in Form von Metallkomplexen als Oxidationskatalysatoren eingesetzt werden. Besonders bevorzugte Oxidationskatalysatoren sind Komplexe der erfindungsgemäßen Verbindungen mit Metallen, ausgewählt aus Co, Fe, Mn, Cr und Mischungen davon.

[0058] Die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen wird nachstehend anhand von Syntheschemata und von Beispielen näher erläutert. 40

[0059] Erläuterungen zur Synthese der unsymmetrischen Cycloquaterverbindungen über Peptidverknüpfungsreaktionen:

Die linearen Peptide bzw. Ester werden aus den Einzelbausteinen der Formel (II) nach Standardreaktionen mit Standard-schutzgruppen hergestellt. Beispiele dazu findet man auch in "Amino Acid and Peptide Synthesis", John Jones, Oxford University Press 1992. 45

[0060] Die Cyclisierungen erfolgen nach der Methode von U. Schmidt an Phasengrenzflächen, um hohe Verdünnungen zu vermeiden.

[0061] Literatur dazu findet sich in:

U. Schmidt et al. Synthesis 1992, 1248-1254

U. Schmidt et al. Synthesis 1992, 1025-1030

U. Schmidt et al. Tetrahedron Lett. 1988, 29, 4407-4408

U. Schmidt et al. Synthesis 1987, 236-241

U. Schmidt et al. J. Org. Chem. 1982, 47, 3261-3264

U. Schmidt et al. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1981, 20, 280-281

CBz steht für Benzyloxycarbonyl

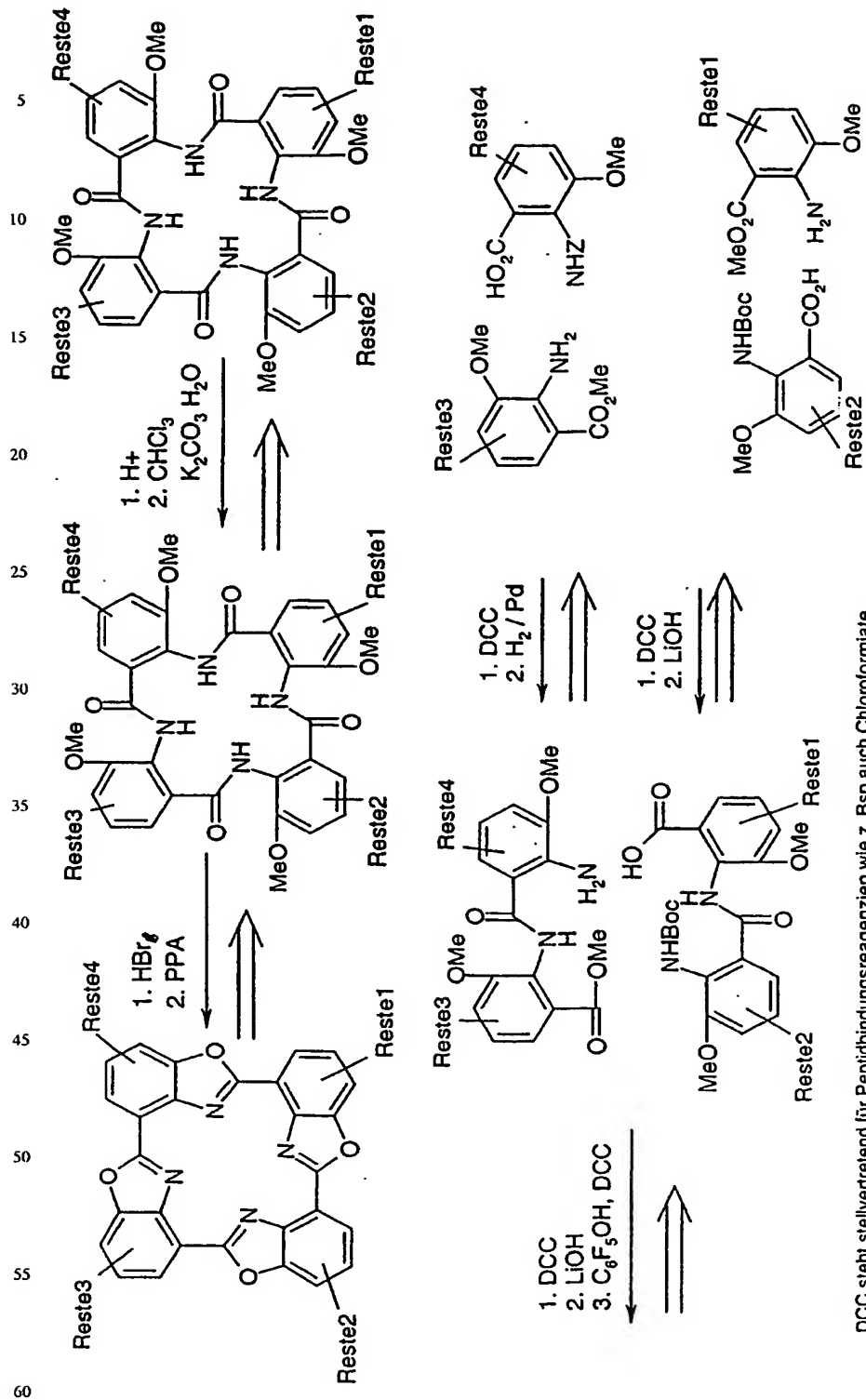
Boc steht für tert-Butoxycarbonyl

TBS steht für ter-Butyldimethylsilyl

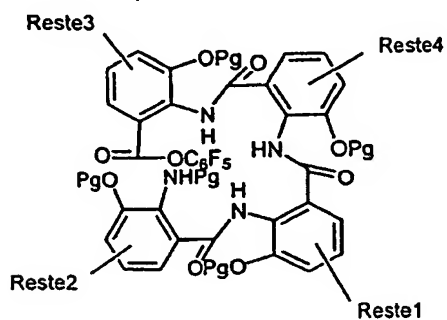
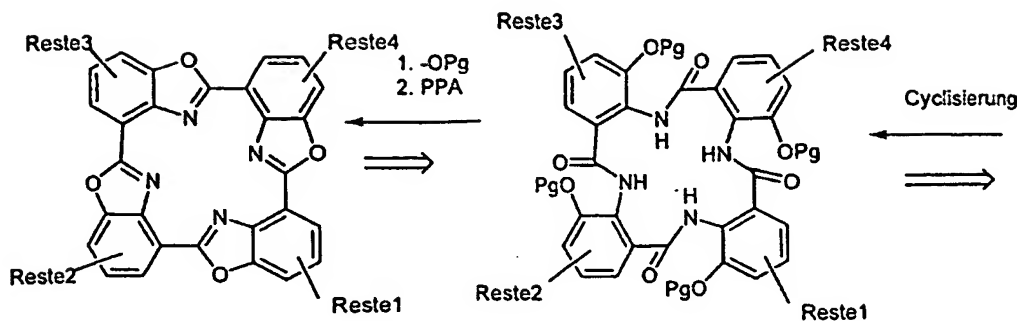
[0062] Für weitere Schutzgruppen, sowie deren Anbringung und Entfernung siehe: T. W. Greene P. G. M. Wuts Protective Groups in Organic Synthesis 1991 John Wiley & Sons. Für weitere Abkürzungen siehe die gleiche Literaturstelle. 50 55

[0063] Die ersten beiden Schemata betreffen Ringstrukturen, die keine innenliegenden Sauerstoffatome in den Fünfringen aufweisen. Es folgen Schemata für 1, 2, 3 und 4 innenliegende Sauerstoffatome.

[0064] Reste 1, Reste 2, Reste 3, Reste 4 beschreiben mögliche Substituenten der Ringsysteme. 60 65

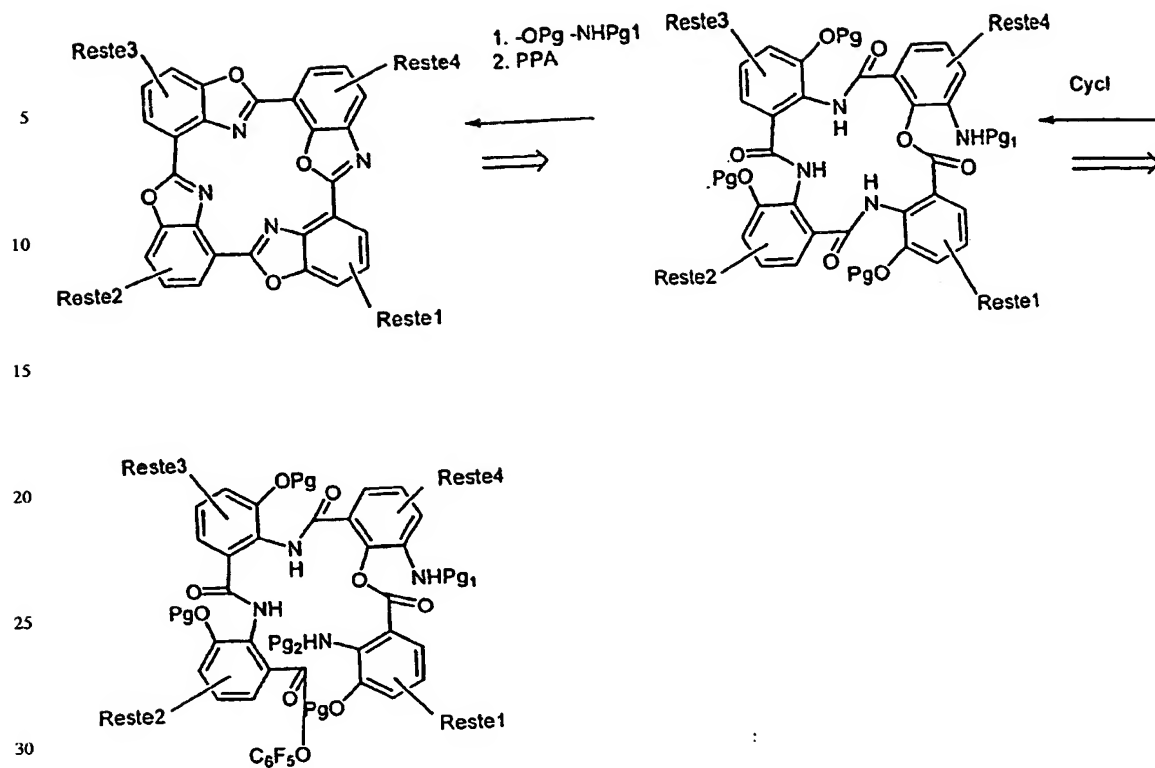


DCC steht stellvertretend für Peptidbindungsreagenzien wie z. Bsp auch Chloroformiate

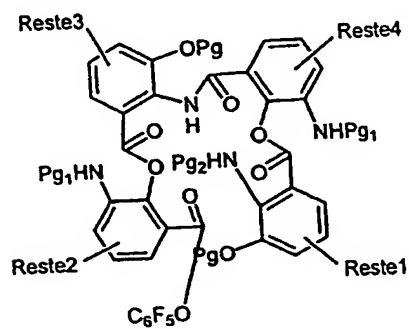
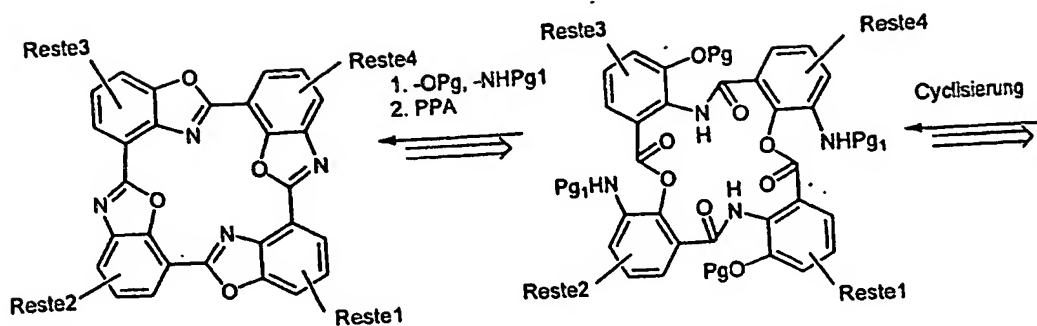


NHPg=NHCBz, OTBS; -OPg H⁺, Cycl H₂/Pd
 NHPg=NHCBz, OCH₃; -OPg HBr, Cycl H₂/Pd

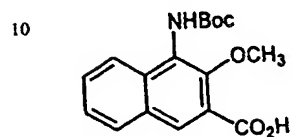
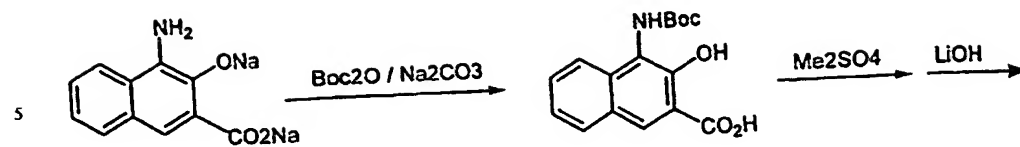
NHPg=NHBOc, OPg=OBn; -OPg H₂/Pd, Cycl H⁺, H₂O/K₂CO₃/CHCl₃



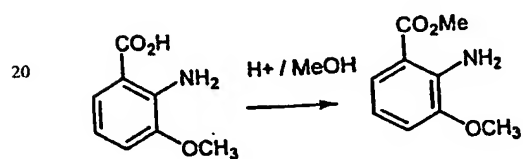
NHPg2=CBz Cycl. H₂/Pd NHPg1=Boc, OPg= OTBS, OMe, -NHPg1, -OPg H⁺
NHPg2=Boc Cycl. H⁺, K₂CO₃ H₂O, CHCl₃; NHPg1=CBz, OPg= OBn, -NHPg1, -OPg H₂/Pd



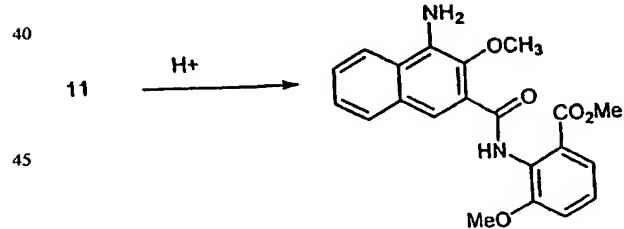
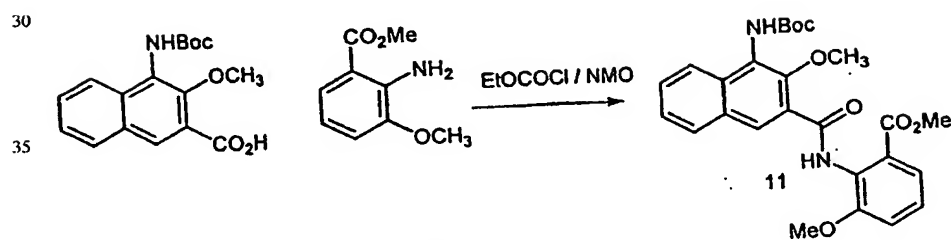
NHPg1=NH₂Boc, OPg=OCH₃; NHPg2=CBz Cyclisierung H₂, Pd; -OPg, -NHPg1 HBr
 NHPg1=NH₂Boc, OPg=OTBS; NHPg2=CBz Cyclisierung H₂, Pd; -OPg, -NHPg1 HCl
 NHPg1=NH₂CBz, OPg=OBn; NHPg2=Boc Cyclisierung H⁺, K₂CO₃ H₂O/CHCl₃; -OPg, -NHPg1 H₂



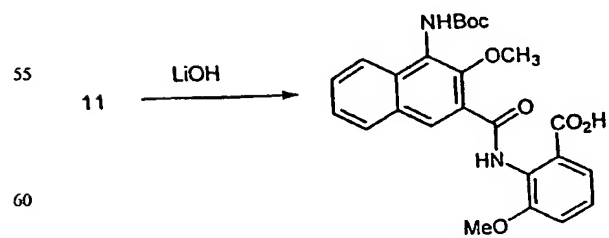
15



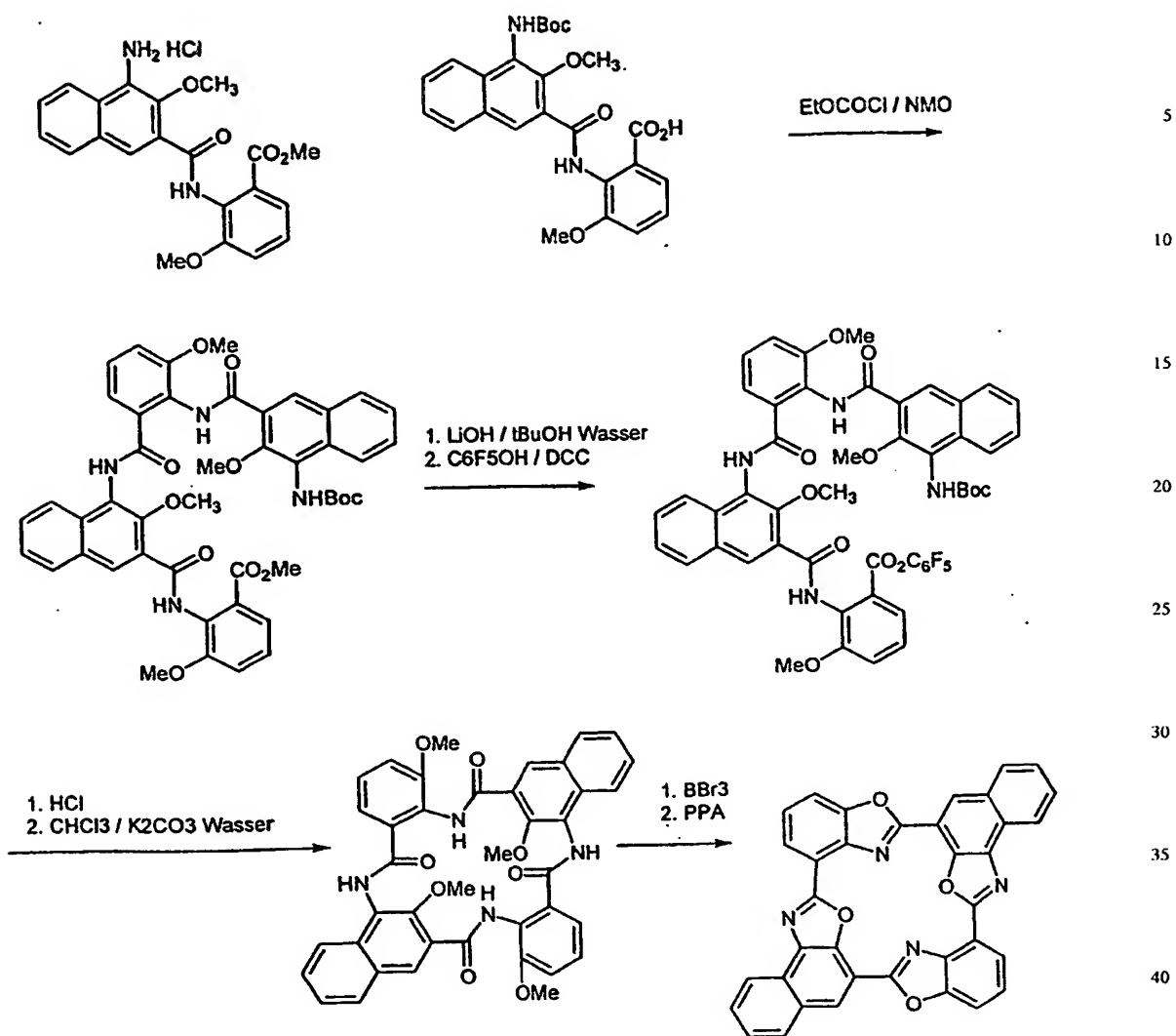
25

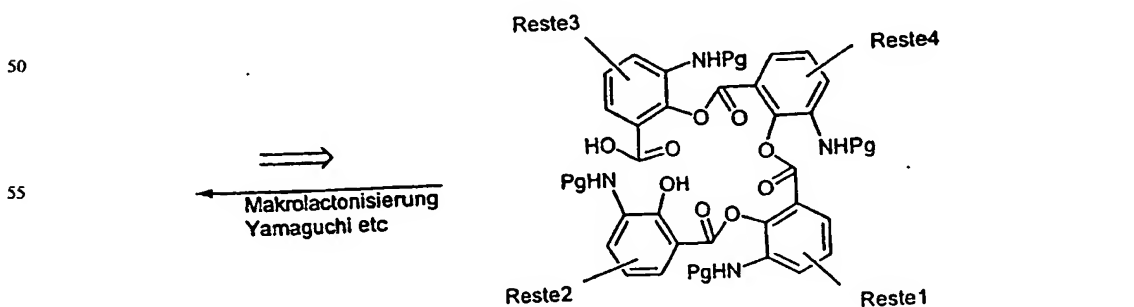
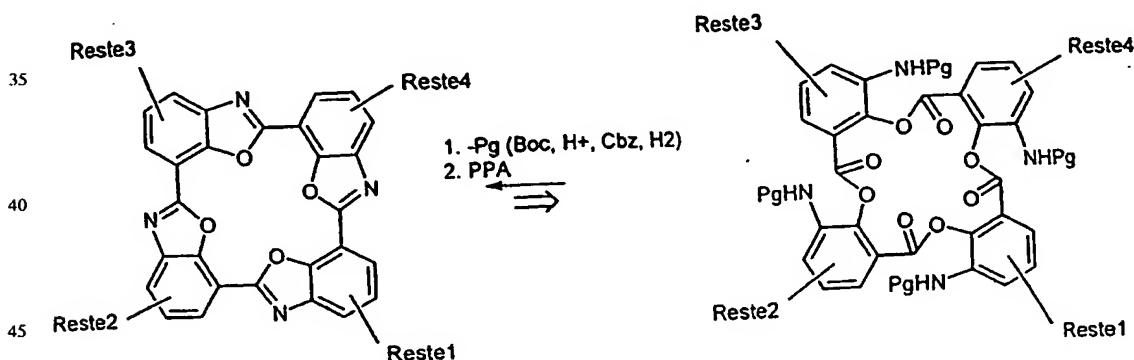
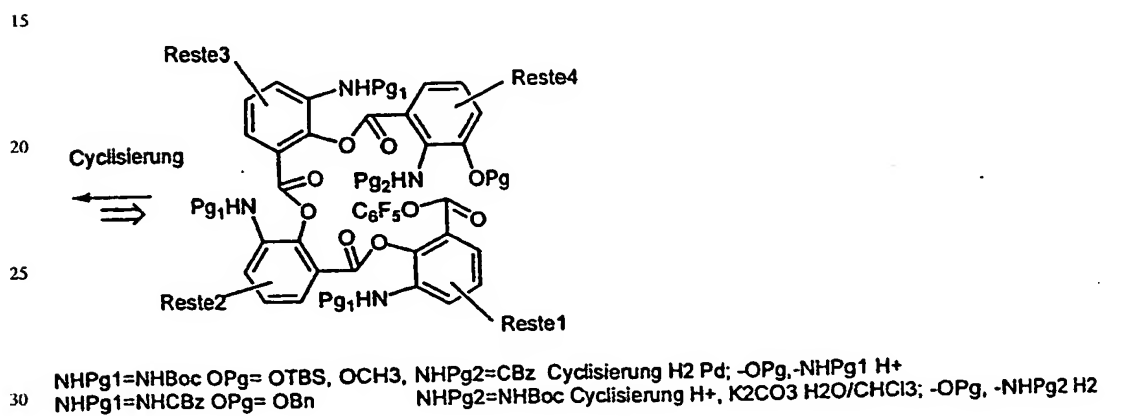
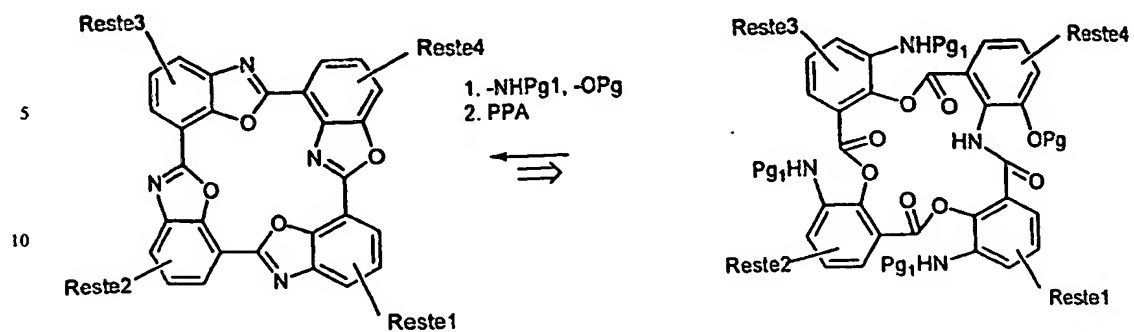


50



65





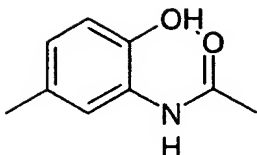
NHPg= NHBoc, NHCbz

DE 102 14 937 A 1

Beispiele

Beispiel 1

2-Acetamido-4-methylphenol (a)



[0065] 12.3 g (100 mmol) 2-Amino-4-methylphenol werden in 100 ml absolutem THF gelöst. Zu der braunen Lösung gibt man bei Raumtemperatur 10.4 g (102 mmol) Essigsäureanhydrid. Die Temperatur erhöht sich auf 45°C, und man rührt fünf Stunden ohne weiteres Erwärmen.

[0066] Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, und der Feststoff wird bei 60°C im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute an grauem Pulver ist quantitativ.

¹H-NMR 360 MHz, d6-DMSO δ = 9.50–9.45 (b, 1H, NH/OH), 9.22–9.18 (b, 1H, NH/OH), 7.50 (b, 1H, CH), 6.80 (b, 2H, CH), 2.17 (s, 3H, CH₃), 2.02 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR 80 MHz, d6-DMSO δ = 168.9 (HNC=O), 145.5 (C-O), 126.0, 127.4 (C-CH₃, C-N), 125.0, 122.7, 115.7 (CH, CH, CH), 23.5 (CH₃), 20.3 (CH₃) ppm.

R_f (CHCl₃ : Essigsäure = 20 : 5) = 0.6

Smp.: 170–173°C

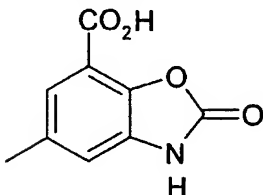
2-Carboxy-4-methylbenzoxazolidinon (b)

[0067] 50 g trockenes Kaliumcarbonat werden in einer Kaffeemühle fein gemahlen, danach werden 5.0 g (a) (30 mmol) innerhalb von drei mal 20 sec in der Kaffeemühle mit dem Kaliumcarbonat vermahlen. Das weiße Gemenge wird in einer 250 ml Dose mit 5 Stahlkugeln (Durchmesser 3 cm) auf einem Rollbrett gerollt. Die Kugeln werden abgetrennt, und das Gemenge wird für 60 sec in der Kaffeemühle gemahlen, bevor es in einen trockenen Autoklaven eingefüllt wird. Dieser wird fünf Minuten evakuiert, bevor 50 bar CO₂ aufgespreßt werden und auf 220°C aufgeheizt wird. In der Aufheizphase verbrauchtes CO₂ wird nachgepresst. Nach Erreichen von 220°C wird der Druck auf 100 bar erhöht, und das System wird 14 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Nach Abkühlen des Autoklaven wird ein weißer Klumpen entnommen und in einer Kaffeemühle gemahlen. Das Rohprodukt in Gegenwart eines Überschusses von K₂CO₃ wird folgendermaßen charakterisiert:

¹H-NMR, 360 MHz, D₂O δ = 7.18 (s, 1H, CH), 7.02 (s, 1H, CH), 2.28 (s, 3H, CH₃), 1.90 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR, 90 MHz, D₂O δ = 184.2 (CO), 175.9 (CO), 146.5, 145.9, 135.0, 123.6 (C-OH, C-N, C-CH₃, C-CO₂H), 123.6 (CH), 188.8 (CH), 26.3 (CH₃), 23.3 (CH₃) ppm.

R_f (Chloroform : Essigsäure : Methanol = 25 : 5 : 5) = 0.8



[0068] 5.0 g (2.7 mmol) der oben beschriebenen Mischung aus K₂CO₃ und Rohprodukt werden in 5 ml Wasser verrührt, und durch Zugabe von wenig konz. HCl wird ein pH = 1 eingestellt. Die Suspension wird 44 Stunden bei 50°C gerührt, und der gebildete Niederschlag wird nach Abkühlen und Stehen über Nacht abfiltriert. Es wird mit wenig Eiswasser neutral gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum bei 80°C erhält man 0.15 g (41% über drei Stufen) eines weißen Pulvers.

¹H-NMR, 360 MHz, d6-DMSO, δ = 11.9 (bs, 1H, NH), 7.30 (s, 1H, CH), 7.03 (s, 1H, CH), 2.02 (s, 3H, CH₃) ppm.

¹³C-NMR, 80 MHz, d6-DMSO, δ = 164.7 (CO₂H), 154.5 (NC=O), 141.0 (C-CO₂H), 132.9, 131.5, 114.1, (C-N, C-O, C-CH₃), 123.0, 114.1 (CH, CH), 20.6 (CH₃) ppm.

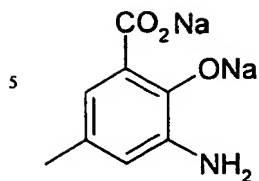
R_f (Toluol : Ethanol : Essigsäure = 25 : 10 : 1) = 0.6

Es wird im Massenspektrum ein Peak mit 193 g/mol (Molekülionenpeak) detektiert.

HRMS (ESI): 192.0296 (gef.)

192.0297 (ber.)

Smp.: 283–286°C



10 [0069] 1.01 g (5.23 mmol) (b) werden in 10 ml Wasser gerührt, und 0.63 g (15.7 mmol) Natriumhydroxid werden zugegeben. Die rotbraune Lösung wird 16 Stunden bei Rückfluß gerührt. Danach werden weitere 0.21 g (5.2 mmol) Natriumhydroxid zugesetzt. Das Wasser wird bei 80°C im Vakuum verdampft und man erhält ein braunes Pulver, welches noch 3 eq Natriumhydroxid enthält.

15 ¹H-NMR, 360 MHz, D₂O, δ = 7.15 (s, 1H, CH), 6.90 (s, 1H, CH), 2.17 (s, 3H, CH₃) ppm; die NH₂-Resonanz wird nicht beobachtet.

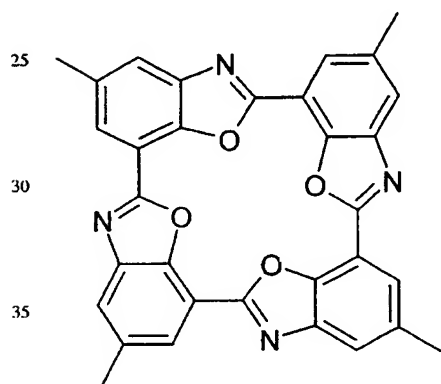
¹³C-NMR, 90 MHz, D₂O/d₆-dmso 1 : 1 δ = 175.7 (CO₂H), 148.9 (C-OH), 136.8 (C-NH₂(C-CH₃)), 128.0 (C-NH₂/C-CH₃), 121.2 (CH), 120.4 (CH), 119.9 (C-CO₂H), 22.3 (CH₃) ppm.

R_f (CHCl₃ : Methanol : Essigsäure = 20 : 5 : 1) = 0.7

HRMS (ESI): 166.0504 (gef.)

20 166.0504 (ber.) entspricht zweifach protoniertem Molekül C₈H₈NO₃

Tetramethylcycloquaterbenzoxazol (d)



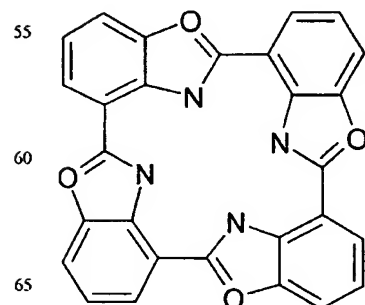
40 [0070] In eine Lösung aus 125 g Polyphosphorsäure und 6.00 g CuSO₄ · 5H₂O (24 mmol) werden bei 160°C 6.65 g (24 mmol) einer Mischung aus (c) und 2 eq NaOH zugegeben. Man läßt 24 Stunden bei dieser Temperatur rühren und gießt die schwarze Lösung in 250 ml 80°C heißes Wasser. Der sich bildende Niederschlag wird abgesaugt, und der Presskuchen wird mit warmen Wasser neutral gewaschen. Der Presskuchen wird im Vakuum getrocknet. Man erhält 1.58 g eines schwarzen Pulvers (48% Rohausbeute), welches durch Umkristallisieren aus Ameisensäure und Di-n-butylether gereinigt werden kann. Dazu werden 300 mg des Rohprodukts in 2 ml Ameisensäure gelöst, und von außen wird bei Raumtemperatur innerhalb von einer Woche Di-n-butylether eindiffundiert. Man erhält einen gelblichen Niederschlag, welcher durch Dekantieren und anschließendes Waschen mit Diethylether isoliert wird und bis 350°C unverändert fest bleibt. (Ausbeute 61 mg, 19%).

45 [0071] Im Massenspektrum (TOF-SIMS) wird der Molekülionenpeak mit 525,21 g/mol detektiert. UV-Spektrum aus H₂SO₄ λ = 220 nm (63 l/cm · g), λ_{max} = 282 nm (64 l/cm · g), λ_{max} = 350 nm (83 l/cm · g)

50

Beispiel 2

Cycloquaterbenzoxazol



[0072] 2.00 g (13 mmol) 3-Hydroxyanthranilsäure (Aldrich) werden langsam in 100 ml Polyphosphorsäure bei 180°C eingetragen. Nach 18 Stunden wird die Lösung auf 250 ml 80°C warmes Wasser gegeben. Der Niederschlag wird abge-

saugt und mit warmen Wasser neutral gewaschen. Man erhält 980 mg 65% eines ockerfarbenen Niederschlags, welcher bis 350°C unzerstört fest bleibt.

[0073] Im Massenspektrum wird der Molekülionenpeak des Cyclotetramers mit 469,09 g/mol detektiert, sowie der Molekülionenpeak des Cyclopentamers mit 586,40 g/mol detektiert. UV-Spektrum aus H₂SO₄ λ_{max} = 262 nm (52 l/cm · g), λ_{max} = 338 nm (93 l/cm · g).

Beispiel 3

[0074] 5,25 g (26 mmol) 4-Amino-3-hydroxy-2-naphthoesäure werden in 125 g Polyphosphorsäure unter Stickstoff 24 Stunden lang bei 150°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 60°C gekühlt, in Eis/Wasser eingerührt und mit 25% NH₃ neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Nutsche filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Es werden 4,1 g schwerlöslicher bräunlicher Feststoff erhalten.

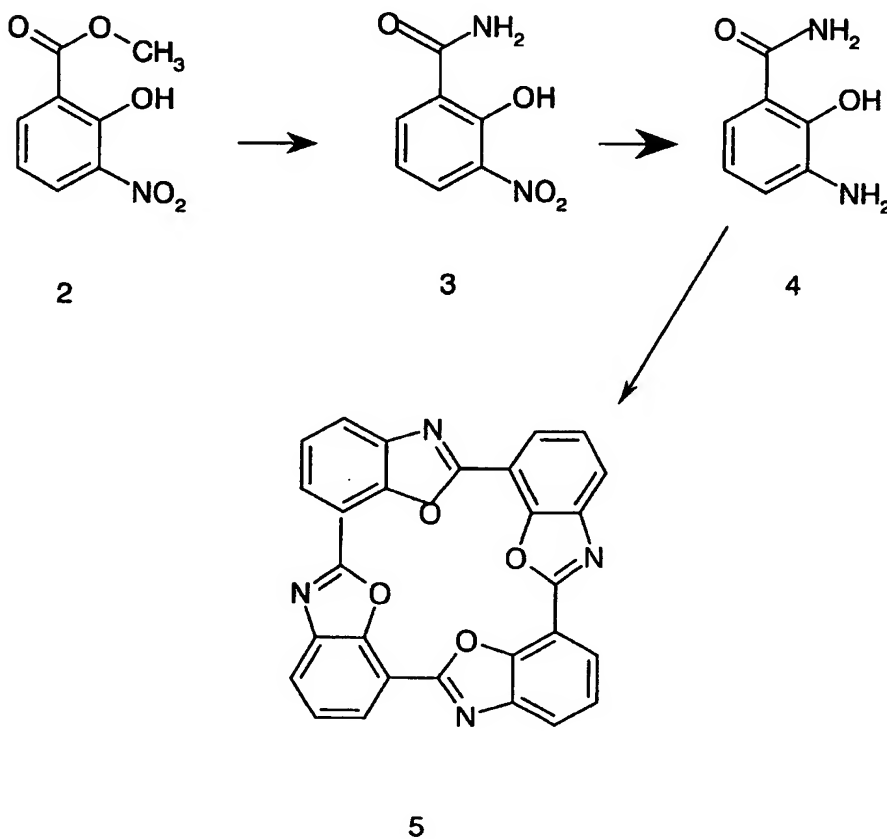
Beispiel 4

[0075] 4,87 g (24 mmol) 4-Amino-3-hydroxy-2-naphthoesäure und 0,82 g (6 mmol) Zinkchlorid werden in 125 g Polyphosphorsäure unter Stickstoff 24 Stunden lang bei 160°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 60°C gekühlt, in Eis/Wasser eingerührt und mit 25% NH₃ neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Nutsche filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Es werden 4,0 g schwerlöslicher bräunlicher Feststoff erhalten. Das Produkt ist laut Massenspektrum reiner als das ohne Zinkchlorid hergestellte Produkt.

Beispiel 5

[0076] 4,87 g (24 mmol) 4-Amino-3-hydroxy-2-naphthoesäure und 1,5 g (6 mmol) Kupfersulfat werden in 125 g Polyphosphorsäure unter Stickstoff 24 Stunden lang bei 160°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf 60°C gekühlt, in Eis/Wasser eingerührt und mit 25% NH₃ neutralisiert. Der ausgefallene Feststoff wird über eine Nutsche filtriert, mit Wasser salzfrei gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Es werden 2,96 g schwerlöslicher bräunlicher Feststoff erhalten. Das Produkt ist laut Massenspektrum reiner als das ohne Kupfersulfat hergestellte Produkt.

Beispiel 6



2-Hydroxy-3-nitrobenzamid (3)

[0077] 19,7 g (0,1 mol) 2-Hydroxy-3-nitrobenzoesäuremethylester (2) wurden in 250 ml Ammoniak (25% in Wasser) suspendiert und bei Raumtemperatur für 3 Tage gerührt. Nach 30 Stunden war die gesamte Verbindung (2) gelöst. Das Lösungsmittel wurde verdampft, und zwei 20,9 g eines roten Rückstandes – das Ammoniumsalz von (3) – wurden zurückbehalten. 200 ml Wasser und 9 g (0,15 mol) Essigsäure wurden zugefügt, und das Gemisch wurde für 5 Stunden gerührt. Das ausgefällte Produkt wurde über eine Nutsche abfiltriert und mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 17,2 g (94,5%) der Verbindung (3), deren Schmelzpunkt 149 bis 150°C betrug. Das Produkt wurde ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

[0078] Die eingesetzte Verbindung (2) kann aus der freien Säure hergestellt werden, wie es in J. Het. Chem. 1971, 8, Seiten 989 bis 91 beschrieben ist. An dieser Stelle sind sowohl die Herstellung von Estern als auch von Amiden beschrieben. Ferner ist beschrieben, wie die Nitroverbindung in die Aminoverbindung überführt werden kann. Damit sind in dieser Literaturstelle auch weitere mögliche Analoga der Verbindungen (2), (3) und (4) beschrieben.

3-Amino-2-hydroxybenzamid (4)

[0079] 17,2 g (94,5 mmol) der Verbindung (3) wurden in 350 ml Ethylacetat gelöst. 1,7 g Pd (10% auf Kohle) wurden eingebracht, und die Nitrogruppe wurde mit Wasserstoff bei Normaldruck und Raumtemperatur reduziert. Der Katalysator wurde abfiltriert, mit Ethylacetat gewaschen, und das Filtrat wurde eingedampft. Die Ausbeute betrug 14,5 g (98%) der Verbindung (4), die einen Schmelzpunkt von 127 bis 129°C hatte und sauber genug für die nächste Umsetzungsstufe war. Eine analytische Probe wurde chromatographiert (SiO₂-Ethylacetat) und aus Toluol rekristallisiert. Es wurden farblose Kristalle mit einem Schmelzpunkt von 134 bis 135°C erhalten.

UV (2-Propanol): λ_{\max} (1 g ϵ) = 330 nm (3.55), 266 (3.44), 260 (3.53), 253 (3.59).

¹H NMR ([D₈]THF: δ = 4.2 (br.s, 2H, amine-H), 6.4–6.95 (m, 3H, arom. H), 7.15 (br.s, 2H, amide H), 13.1 (br.s, 1H, OH).

Molekulargewicht 152 (MS).

C₇H₈N₂O₂ (152.15): berechnet C 55.26, H 5.30, N 18.41; bestimmt C 55.56, H 5.24, N 18.11.

Cyclo-2,7':2'',7''':2''',7''':2''',7'-quaterbenzoxazol (5)

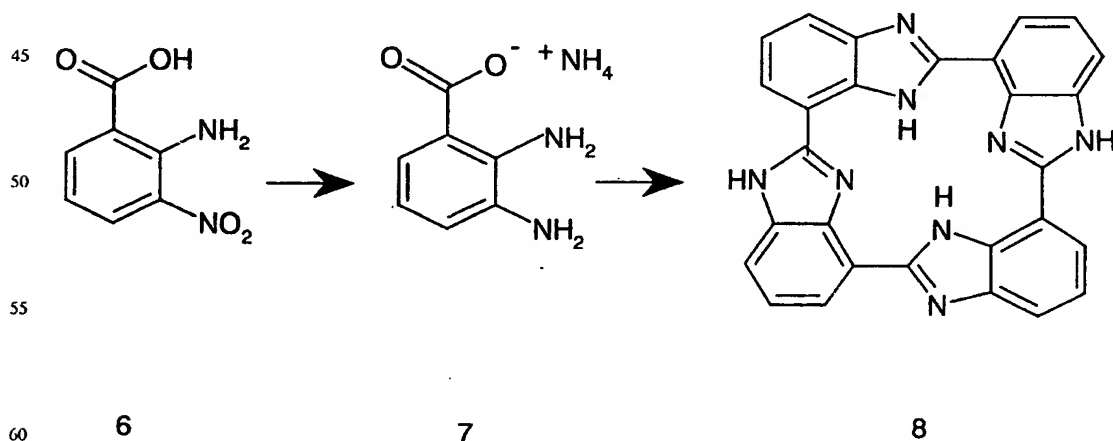
[0080] 4 g (26 mmol) der Verbindung (4) in 120 g Polyphosphorsäure (ppa) wurden unter Stickstoff auf 220°C erhitzt und für 24 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch auf etwa 1 kg Eis gegossen und mit Ammoniak (25% in Wasser) auf einen pH-Wert von 6 bis 7 neutralisiert. Nach Stehenlassen über Nacht wurde das Präzipitat abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das Produkt (3,22 g) wurde in einem Soxhlet-Extraktor, der ummantelt war, mit 250 ml Pyridin für 9 Tage extrahiert. Die Verbindung (5) trennte sich von der Lösung als grau-weißes Pulver, wobei die Ausbeute 0,98 g (32%) betrug. Eine Rekristallisation aus Chinolin und nachfolgende Sublimation (490°C, 5×10^{-3} hPa) ergab die reine Verbindung (5), farblose Mikrokristalle mit einem Schmelzpunkt von 517 bis 520°C (ohne Zersetzung). Der Schmelzpunkt wurde in versiegelten Kapillaren mit einem Innendruck von 200 hPa Stickstoff bestimmt.

UV (CHCl₃): λ_{\max} (1 g ϵ) = 346 nm (4.51), 328 (4.75), 315 (4.73), 302 (4.76), 276 (4.58).

¹H NMR (CDCl₃, 50°C): δ = 7.57 (tr, J = 8, 4H), 8.00 (d, J = 8, 4H), 8.54 (d, J = 8, 4H)

Molekulargewicht 468 (MS).

C₂₈H₁₂N₄O₄ (468.42): berechnet C 71.79, H 2.58, N 11.96; gefunden C 71.59, H 2.68, N 11.90.



Beispiel 7

Ammonium-2,3-diaminobenzoat (7)

[0081] 9,1 g (50 mmol) 2-Amino-3-nitrobenzoesäure (6) wurden in 300 ml Ammoniak (5% in Wasser) gelöst. 1 g Pd (10% auf Kohlenstoffträger) wurden zugefügt, und die Substanz wurde mit Wasserstoff bei Raumtemperatur und Nor-

malldruck reduziert. Der Katalysator wurde abgesaugt, und die Lösung wurde zur Trockenheit verdampft. Das erhaltene Ammoniumsalz von 2,3-Diaminobenzoesäure (7,8.28 g, 98% Ausbeute) wurde ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Cyclo-2,4':2',7":2'',4''':2''',7-quaterbenzimidazol (8)

[0082] 4 g (24 mmol) der Verbindung (7) in 125 g Polyphosphorsäure (ppa) wurden unter Stickstoff auf 220°C erhitzt und für 20 Stunden gerührt. Nach Abkühlen wurde das Produkt auf etwa 1 kg Eis gegossen und mit Ammoniak (25% in Wasser) auf einen pH-Wert von 7 bis 8 neutralisiert. Das sehr feine Präzipitat wurde abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute betrug 2,8 g. Das Produkt wurde in einem ummantelten Soxhlet-Extraktor mit 250 ml Pyridin für 12 Tage extrahiert. Die Verbindung (8) trennte sich vom Lösungsmittel als grün-graue Mikrokristalle, die Ausbeute betrug 396 mg (14,5%). Das Produkt wurde durch Sublimation bei 630°C und 6×10^{-3} hPa sublimiert, um ein gelb-grünes Produkt zu erhalten. Die Substanz wurde bei einer Temperatur zwischen 700 und 750°C langsam dunkel, ohne zu schmelzen (beim Erhitzen unter Stickstoff und bei Normaldruck), das Verfahren war von teilweiser Sublimation begleitet.

UV(DMSO): λ_{\max} (1 g/l) = 393 nm (3.99), 372 s (4.24), 356 s (4.78), 349 (4.82), 340 (4.87), 284 (4.66).

$^1\text{H NMR}$ ($[\text{D}_6]$ -DMSO, 120°C): δ = 7.51 (tr, 2H, J = 8), 7.53 (tr, 2H, J = 8), 7.79 (d, 2H, J = 8), 7.96 (d, 2H, J = 8), 8.23 (d, 2H, J = 8), 8.40 (d, 2H, J = 8). Es konnte keine Signale von NH-Protonen detektiert werden.

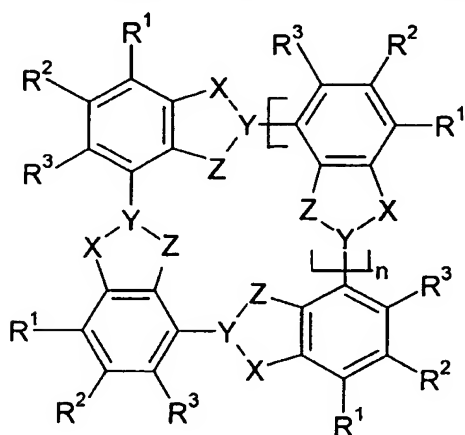
Molekulargewicht 464 (MS).

$\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_8$ (464,48): berechnet C 72.40, H 3.47, N 24.12; gefunden C 72.51, H 3.56, N 24.05.

[0083] 2-Amino-3-nitrobenzoesäure kann wie in J. Med. Chem. 1990, 33, Seiten 814 bis 819 beschrieben, hergestellt werden. In dieser Schrift ist auch die weitere Umsetzung zu substituierten Benzimidazolen beschrieben, siehe die Reaktionsschemata auf Seite 815. Substituierte 2,3-Diaminobenzoesäuren sind auf Seite 816 im Schema II beschrieben. Mögliche Substituenten sind auch in der Tabelle II genannt, so daß diese Schrift auch die Herstellung ähnlicher, substituierter Verbindungen beschreibt.

Patentansprüche

1. Verwendung von cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



(I)

mit der Bedeutung

n ganze Zahl im Bereich von 1 bis 7,

X-Y-Z jeweils unabhängig O-C=N, N=C-O, NH-C=N, N=C-NH, S-C=N, N=C-S,

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ jeweils unabhängig H oder Substituent der Gruppe C_{1-12} -Alkyl, C_{1-12} -Alkanoyl, C_{3-7} -Cycloalkyl, C_{6-12} -Aryl, C_{7-13} -Aralkyl, C_{7-13} -Alkaryl, C_{1-12} -Alkoxy, C_{6-12} -Aryloxy, C_{1-12} -Hydroxyalkyl, Heterocyclus, C_{6-12} -Aroyl, die jeweils substituiert sein können, Hydroxy, Thiol, Halogen, Cyan, Isocyan, Nitro, Ammonium, Amino, Phosphin, Phosphinoxid, Sulfonsäure oder Derivat davon, Carbonsäure oder Derivat davon, Derivate des Siliziums, wobei auch R^1 und R^2 und/oder R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander gegebenenfalls substituierte anellierte Ringsysteme aus 1 bis 3 Ringen bilden können, die Heteroatomgruppen enthalten können, oder gegebenenfalls substituierte Alkylengruppen bilden können, die durch Heteroatomgruppen unterbrochen sein können, wobei im Mittel 0,01 bis 12 der im Molekül vorliegenden Reste $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$ von Wasserstoff verschieden sein können,

oder entsprechenden heterocyclischen Verbindungen, in denen mindestens eine Gruppe $-\text{CR}^1=$, $-\text{CR}^2=$, $-\text{CR}^3=$ durch $-\text{N}=$ ersetzt ist,

oder Metallkomplexen der cyclischen Verbindungen,

als Lichtabsorber, Materialien für Löcherinjektionsschichten in organischen licht-emittierenden Dioden (OLED),

Phasentransferkatalysatoren

oder als Synergisten zur Dispergierung von Pigmenten.

2. Verwendung von Metallkomplexen der Verbindung der allgemeinen Formel (I), wie sie in Anspruch 1 definiert

ist, als lichtemittierende Verbindungen in OLED oder als Oxidationskatalysatoren.

3. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Lichtabsorber ein UV-Absorber und/oder Vis-Absorber ist.

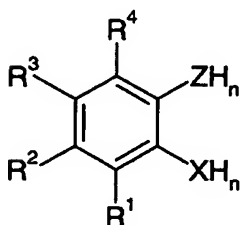
4. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die cyclische Verbindungen der allgemeinen Formel (I) in einem Anwendungsmedium in löslicher, teillöslicher oder nicht-löslicher Form eingesetzt werden.

5. Verwendung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass X-Y-Z und R^1 , R^2 , R^3 für alle Positionen dieselben Bedeutungen haben.

6. Cyclische Verbindungen, wie sie in Anspruch 1 definiert sind, ausgenommen Verbindungen mit der Bedeutung X-Y-Z N=C-O, NH-C=N, N=C-NH.

R^1 , R^2 , R^3 H, C₁₋₆-Alkyl.

7. Verfahren zur Herstellung von cyclischen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß Anspruch 6 durch Cyclisierung von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)



(II)

mit der Bedeutung

R^1 , R^2 , R^3 , X, Z wie angegeben

R^4 -COOH oder Derivat davon,

n jeweils 1 oder 2, zum Erhalt der Stöchiometrie,

wobei OH-Gruppen auch als Alkalimetallsalz- oder Ammoniumsalz-Gruppen vorliegen können und NH_2 -Gruppen in protonierter Form vorliegen können, wobei die Cyclisierung in Gegenwart von Metallsalzen als Templaten durchgeführt werden kann.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyclisierung in Gegenwart von Kondensationsmitteln oder unter wasserentziehenden Bedingungen durchgeführt wird.

9. Verwendung von cyclischen Verbindungen, wie sie in Anspruch 6 definiert sind, als Komplexliganden.

10. Komplex, enthaltend ein komplexiertes Metallion und mindestens eine cyclische Verbindung, wie sie in Anspruch 6 definiert ist, als Komplexliganden.

11. Verfahren zur Herstellung von Komplexen nach Anspruch 10 durch Herstellung der cyclischen Verbindungen nach einem Verfahren gemäß Anspruch 7 in Gegenwart von Metallsalzen als Templaten oder durch Umsetzung von cyclischen Verbindungen gemäß Anspruch 6 mit Metallsalzen.